

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-109969

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

C23C 14/00  
B22F 1/02  
C23C 14/24

(21)Application number : 10-280105

(71)Applicant : NATL RES INST FOR METALS

(22)Date of filing : 01.10.1998

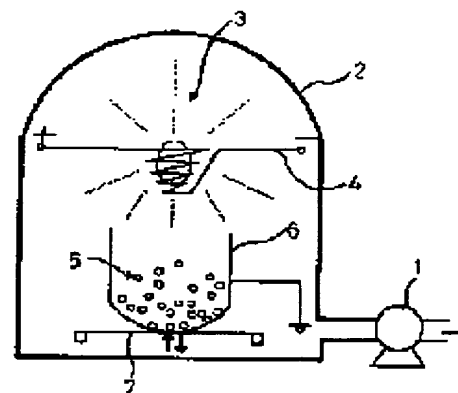
(72)Inventor : KOBAYASHI MIKIHICO  
EGASHIRA MITSURU  
DAN TAKEHIRO  
SHINTANI NORIO

## (54) METHOD AND DEVICE FOR FORMING FILM ON PARTICLE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form uniform coating film phases having high purity on the surfaces of particles and to impart functions such as the modification of the surfaces of the particles, electrical conductivity or the like by applying an oscillator with oscillation by sine waves satisfying the specified total amplitude and frequency and executing vacuum evaporation in such a manner that all the surfaces of particles are uniformly orientated toward the direction of a molecular beam source.

**SOLUTION:** As a vessel 2, the grounded one having electrical conductivity is used, as an oscillator 7, the one capable of controlling frequency is used, this oscillator 7 is applied with rectangular waves, saw tooth waves or sine waves and is oscillated, and, while the aggregation between particles 5 and a particle vessel 6 caused by friction electrification is prevented, the particles 5 are continuously driven. The sine waves are the ones in which, in the case the diameter of the particles 5 is defined as D [cm], the total amplitude is defined as 2A [cm], and the frequency is defined as (f) [sec<sup>-1</sup>], the total amplitude 2A and the frequency (f) satisfy or almost satisfy  $(2\pi f)^2 A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$ . In the case films are formed on fine particles of about  $\leq 5$  mm diameter, stirring particles stirring the fine particles are added to prevent the aggregation of the fine particles.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-09045

[Date of requesting appeal against examiner's decision] 20.05.2002

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-109969  
(P2000-109969A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000.4.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 14/00		C 2 3 C 14/00	A 4 K 0 1 8
B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	Z 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/24		C 2 3 C 14/24	S

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-280105

(22) 出願日 平成10年10月1日 (1998.10.1)

(71) 出願人 390002901

科学技術庁金属材料技術研究所長  
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 小林 幹彦

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学  
技術庁金属材料技術研究所内

(72) 発明者 江頭 満

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学  
技術庁金属材料技術研究所内

(72) 発明者 檀 武弘

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学  
技術庁金属材料技術研究所内

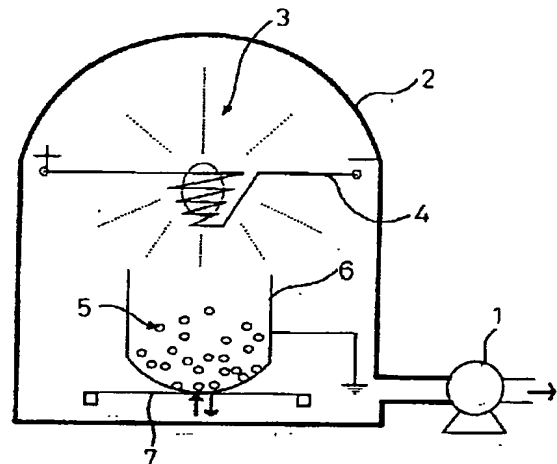
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子の被膜方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 粒子の表面に均一、且つ高純度な被膜相を形成することができ、粒子表面の改質や電導性等の機能の付与などによって粒子の付加価値を高めることのできる、新しい粒子の被膜方法および装置を提供する。

【解決手段】 真空蒸着により粒子の表面へ被膜を形成させる方法において、粒子を振動子による振動を加えることにより連続的に運動させて、この粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着を行なう。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空蒸着により粒子の表面へ被膜を形成させる方法において、粒子を振動子による振動を加えることにより連続的に運動させて、この粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着を行なうことを特徴とする粒子の被膜方法。

【請求項2】 振動子として周波数の調整が可能なものを用い、この振動子に矩形波、鋸歯状波、または正弦波を加えて、その際に生じる振動子による振動を粒子に加える請求項1の粒子の被膜方法。

【請求項3】 正弦波が、粒子の直径を $D$  [cm]、全振幅を $2A$  [cm]、周波数を $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、全振幅 $2A$ と周波数 $f$ とが $(2\pi f)^2 A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$ を満たす、またはほぼ満たす正弦波である請求項2の粒子の被膜方法。

【請求項4】 摩擦帯電による粒子と粒子が入れられた容器との凝集を防ぎつつ粒子を連続的に運動させる請求項1ないし3のいずれかの粒子の被膜方法。

【請求項5】 振動による運動力よりもファンデルワールス力による凝集力の方が大きな微小粒子へ被膜を形成する場合において、微小粒子を攪拌させる攪拌粒子を加えて微小粒子の凝集を防ぐ請求項1ないし4のいずれかの粒子の被膜方法。

【請求項6】 微小粒子が直径約 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子である請求項5の粒子の被膜方法。

【請求項7】 攪拌粒子が微小粒子よりも大きいものである請求項5または6の粒子の被膜方法。

【請求項8】 真空蒸着により粒子表面へ被膜を形成させる装置において、粒子が入れられる容器とその容器を振動する振動子とが備えられており、振動子により容器が振動されて容器内の粒子が連続的に運動し、この粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着が行なわれることを特徴とする粒子の被膜装置。

【請求項9】 振動子として周波数の調整が可能なものが備えられており、この振動子に矩形波、鋸波状波、または正弦波が加えられ、その際に生じる振動子による振動によって容器が振動される請求項8の粒子の被膜装置。

【請求項10】 正弦波が、粒子の直径を $D$  [cm]、全振幅を $2A$  [cm]、周波数を $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、全振幅 $2A$ と周波数 $f$ とが $(2\pi f)^2 A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$ を満たす、またはほぼ満たす正弦波である請求項9の粒子の被膜装置。

【請求項11】 容器が導電性であり、且つ接地されている請求項8ないし10のいずれかの粒子の被膜装置。

【請求項12】 振動による運動力よりもファンデルワールス力による凝集力の方が大きな微小粒子へ被膜を形成する場合において、微小粒子群を攪拌させる攪拌粒子が容器内に加えられている請求項8ないし11のいずれかの粒子の被膜装置。

【請求項13】 微小粒子が直径約 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子である請求項12の粒子の被膜装置。

【請求項14】 攪拌粒子が微小粒子よりも大きいものである請求項8ないし13の粒子の被膜装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、粒子の被膜方法および装置に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、粒子、特に微小な粒子の表面に均一、且つ高純度な被膜相を作ることができ、粒子表面の改質や電導性等の機能の付与などによって粒子の付加価値を高めることのできる、新しい粒子の被膜方法および装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、機能要素のアセンブル化による多機能材料創製が盛んに研究されており、粒子アセンブルに関連し、粒子への機能付与に関しても研究が行なわれ、たとえば微小粒子に真空蒸着（以下、PVDと略称する）または無電解メッキによって第2相を付着させて複合粒子を作製することが実現されている。

【0003】この従来のPVDによる被膜形成では、無電解メッキによる被膜形成と比べて高純度の被膜を形成できるという利点があるものの、粒子の片面にしか第2相を付着させることができず、また付着した第2相の厚さも位置により異なってしまうため、粒子への均一な被膜を実現することは困難であった。より詳しく説明すると、分子線源から発生した分子線は直進するので、その分子線が目的の粒子と衝突して析出することにより、粒子の表面に被膜が形成されるのであるが、分子線は直進するので、粒子において陰になる部分、つまり分子線源から見通せない半球面部分では蒸発が起らず、被膜が形成されない。また、被膜が形成される分子線源に面した半球面部分においても、中心部で厚く周辺部で薄くなるといった厚さの不均一な被膜となってしまう。

【0004】一方、無電解メッキによる被膜形成では、均一な被膜を実現することができるものの、被膜の純度が低くなってしまうといった問題や、また電位が水素より卑なものには被膜形成できないという制約もあった。したがって、従来の両方法によっては、高純度の被膜を均一に蒸着させることが困難であるために、粒子への優れた機能付与を実現することはできていない。

【0005】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、粒子の表面に均一、且つ高純度な被膜相を形成することができ、粒子表面の改質や電導性等の機能の付与などによって粒子の付加価値を高めることのできる、新しい粒子の被膜方法および装置を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、真空蒸着により粒子の表面へ被膜を形成させる方法において、粒子を振動子による振動を加えることにより連続的に運動させて、この粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着を行なうことを特徴とする粒子の被膜方法（請求項1）を提供し、この被膜方法において、振動子として周波数の調整が可能なものを用い、この振動子に矩形波、鋸歯状波、または正弦波を加えて、その際に生じる振動子による振動を粒子に加えること（請求項2）や、正弦波が、粒子の直径を $D$  [cm]、全振幅を $2A$  [cm]、周波数を $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、全振幅 $2A$ と周波数 $f$ とが $(2\pi f)^2 A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$ を満たす、またはほぼ満たす正弦波であること（請求項3）や、摩擦帯電による粒子と粒子が入れられた容器との凝集を防ぎつつ粒子を連続的に運動させること（請求項4）や、振動による運動力よりもファンデルワールス力による凝集力の方が大きな微小粒子へ被膜を形成する場合において、微小粒子を攪拌させる攪拌粒子を加えて微小粒子の凝集を防ぐこと（請求項5）や、微小粒子が直径約 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子であること（請求項6）や、攪拌粒子が微小粒子よりも大きいものであること（請求項7）などもその態様として提供する。

【0007】また、この出願の発明は、真空蒸着により粒子表面へ被膜を形成させる装置において、粒子が入れられる容器とその容器を振動する振動子とが備えられており、振動子により容器が振動されて容器内の粒子が連続的に運動し、この粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着が行なわれる粒子の被膜装置（請求項8）をも提供し、この装置において、振動子として周波数の調整が可能なものが備えられており、この振動子に矩形波、鋸歯状波、または正弦波が加えられ、その際に生じる振動子による振動によって容器が振動されること（請求項9）や、正弦波が、粒子の直径を $D$  [cm]、全振幅を $2A$  [cm]、周波数を $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、全振幅 $2A$ と周波数 $f$ とが $(2\pi f)^2 A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$ を満たす、またはほぼ満たす正弦波であること（請求項10）や、容器が導電性であり、且つ接地されていること（請求項11）や、振動による運動力よりもファンデルワールス力による凝集力の方が大きな微小粒子へ被膜を形成する場合において、微小粒子群を攪拌させる攪拌粒子が容器内に加えられていること（請求項12）や、微小粒子が直径約 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子であること（請求項13）や、攪拌粒子が微小粒子よりも大きいものであること（請求項14）などをその態様としている。

【0008】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通り、

$$|F| = |(d^2 x / d^2 t)|_{t=0} = (2\pi f)^2 mA$$

PVDによる粒子表面への被膜形成において、振動子による振動を粒子に加えることにより、その粒子にたとえば転動したり跳ね上がったたりする運動を行なわせ、粒子の全ての面が均等に分子線源の方向に向くようにさせながら、PVDを行なうことを特徴とするものであり、一つ一つの粒子全表面への均一、且つ高純度な被膜の形成を実現することができる。

【0009】ここで、この発明の原理について説明する。粒子が振動子の振動によって跳ね上げられる際、常に粒子はランダムな方向に回転しているといえる。すなわち、粒子が容器に入れられており、この容器を介して振動子の振動が粒子に加えられる場合、その粒子は、容器との接触点から上向きの力を受ける（ここでは、接触点が2点以上であっても、粒子を剛体と考えると、1か所から受ける力に置き換えることができるので、接触点は1カ所として説明する）。この上向きの力のベクトルが、粒子の重心を通っていない限りは、粒子は回転運動を始めるのである。

【0010】一般の不規則な粒子では、接触点の真上に重心があることはないので、粒子は必ず回転運動をする。容器の底の湾曲や粒子同士の衝突を考慮すると、次に落下した時の容器との接触点は全くランダムになり、別方向に回転すると考えられる。また、理想的な真球粒子の場合では、常に力の方向に重心があるので、全く回転運動をしない恐れがある。しかしこの場合は、粒子の上半球にのみ被膜が形成されて、重心の位置が高くなるので、最終的にはやはり回転運動を始める。

【0011】このように、全ての粒子が振動子の振動により跳ね上げられる度に異なる方向に回転するので、粒子のどの面も均等に分子線源を向くようになる。そして、この跳ね上がりや回転運動中、つまり表面方向を均等に变化させながらPVDを行なうことにより、粒子の全表面へ均一、且つ高純度な被膜を形成させることができるようになる。

【0012】次に、このような粒子の跳ね上がり運動の条件について説明する。振動子に正弦波を加えて振動させた場合について考えると、この場合の振動の様子は、振幅を $2A$ 、周波数を $f$ とすると、たとえば次式で表される。

【0013】

【数1】

$$x = A \cos(2\pi ft)$$

【0014】但し、 $x$ は上下方向の位置、 $t$ は時間である。質量 $m$ の粒子が振動子に乗っていると、この粒子は振動子と同じ運動をするので、振動の上端において粒子が受ける上向きの力 $F$ は次式のようになる。

【0015】

【数2】

【0016】これに抗する力は、重力 $F_g (=m \cdot g)$ 、 $g$ ：重力加速度）および粒子と振動子間の付着力 $F_\alpha$ である。この $F_\alpha$ は、粒子と振動子の材質、雰囲気および粒子の直径 $D$ により決まり、特に直径 $D$ が小さくなると指数的に増大する。図3は、このような付着力 $F_\alpha$ と粒子直径 $D$ との関係の一例を示したものである（なお、この図3に例示した図は、化学工学会編の「化学の進歩シリーズ30 微粒子制御」（積書店、1996）の図7.3（93頁）を引用したものである）。

【0017】重力 $F_g$ と付着力 $F_\alpha$ の合計を重力基準で表すと、次式となる。

【0018】

【数3】

$$F_g + F_\alpha = \alpha m g, \quad \alpha \geq 1$$

【0019】したがって、上記数2および数3より、粒子の跳ね上がり運動条件は、

$$A > (\alpha g) / (2\pi f)^2 = (2 \cdot 980) / (400\pi)^2 \\ \approx 1.2 \times 10^{-5} [\text{cm}] \\ \approx 12 [\mu\text{m}]$$

【0023】となる。上述の説明は振動子に正弦波を加えた場合のものであるが、振動子には方形波や鋸歯状波を加えてもよく、この場合には、理想的な波形であれば振動の上端で $F=\infty$ となり、理想的な波形でなくとも正弦波の場合よりも $F$ が大きくなり、粒子が跳ね上がり運動しやすくなると考えられる。

【0024】なお、振動子としては、たとえば水晶振動子等のように圧電効果を利用して共振し機械的振動を起こす圧電素子などを用いることができ、周波数の調整が可能なのがより好ましい。ところで、被膜形成の対象となる粒子が、振動による運動力よりもファンデルワールス力による凝集力の方が大きな微小粒子である場合には、分子間力の影響が相対的に大きくなって、粒子同士が凝集してしまい、全表面を均等に分子線源方向に向かすことができなくなる恐れがある。

【0025】そこで、この発明では、上記の微小粒子に対して被膜形成を行なう場合には、微小粒子群を攪拌する攪拌粒子を用いることが望ましい。たとえば、攪拌粒子を粒子群に混ぜることにより、攪拌粒子も振動子の振動により運動し、たとえば攪拌粒子が凝集粒子に衝突して機械的に凝集を壊し、また攪拌粒子の周囲に微小粒子が付着することによって微小粒子の凝集が起こらなくなる。特に、凝集現象が生じ易い直径約 $5 \mu\text{m}$ 以下の微小粒子の場合において、この攪拌粒子の投入が著しく有効である。

【0026】また、攪拌粒子に付着した微小粒子は、固着されるのではないため、他の攪拌粒子に移っていったり、または攪拌粒子の表面を転がったりし、攪拌粒子と微小粒子との相対的な位置関係は次々と変わると考えられるので、攪拌粒子に付着した微量粒子にも均一な被膜

【0020】

【数4】

$$F / (F_g + F_\alpha) = (2\pi f)^2 A / (\alpha g) > 1$$

【0021】である。すなわち、付着力 $F_\alpha$ に関する係数 $\alpha$ 、振幅 $2A$ 、および周波数 $f$ （つまり周期 $2\pi f$ ）で跳ね上がり運動条件が決まる（地球上における重力加速度は $980$ である）。たとえば、係数 $\alpha$ を2とすると、これは付着力 $F_\alpha$ が重力と等しく、振動子を逆向きにしても粒子が落ちない条件であり、さらに粒子としてシリカ粒子を用いた場合には、粒子直径が $100 \mu\text{m}$ 程度であると推定でき、また振動子の共振周波数 $f$ を $200 \text{Hz}$ とすると、跳躍条件は、上記数4より、

【0022】

【数5】

が形成される。なお、攪拌粒子は、攪拌を効率的なものとするために、微小粒子よりも相対的に大きなものであることが好ましい。成膜後に回収される粒子は、目的とする微小粒子と攪拌粒子との混合物となるが、互いの大きさの違いを利用して、たとえば気相や液相の沈降法により分別回収できる。微小粒子と攪拌粒子とが凝集している場合には、気相中で衝撃波を与える方法や、液相中で超音波を当てる方法により各粒子をばらばらにすることができる。

【0027】図1は、この発明の被膜装置の一例を示した要部構成の概略図である。たとえばこの図1に例示した被膜装置は、成膜を回分法で行なう場合のものであり、真空ポンプ（1）により高真空中に排気された真空容器（2）内において、膜材料（3）とフィラメント

（4）とが備えられており、膜材料（3）は、通電したフィラメント（4）に乗せられて加熱され、周囲に分子線を放射する。この膜材料（3）の下方には、粒子（5）が入れられる粒子容器（6）が備えられ、さらにこの粒子容器（6）の底部と接するように振動子（7）が設置されている。そして、振動子（7）による振動によって粒子容器（6）全体が上下方向に振動されることにより、粒子（5）にも上下振動が加えられて、粒子（5）は連続的に運動して粒子容器（6）の内部を一樣に分散し、粒子（5）の全表面は均等に分子線源の方向に向くようになる。この運動中に真空蒸着を行なうと、フィラメント（4）により加熱された膜材料（3）からの分子線が粒子（1）の全表面に均一に、且つ高純度で被膜される。

【0028】このようなこの発明の被膜装置において、たとえば粒子（5）がガラス粒子である場合、その直径

Dが $100\mu\text{m}$ ( $=0.01\text{cm}$ )の時に重力 $F_g$ と付着力 $F_\alpha$ (図1の装置では粒子(5)が粒子容器(6)内に入れているので粒子(5)と粒子容器(6)との付着力を示す)とが等しくなることを予め観測しているので、粒子の直径 $d$ が小さくなるほど指数的に増大する付着力 $F_\alpha$ を $F_\alpha \propto D^{-2}$ と表すとすると、比例係数を算出して、

【0029】

【数6】

$$F_\alpha = (0.0001 F_g) / D^2$$

【0030】となる。粒子が振動により跳ね上げ運動する条件は、前記の数4および数5より、

【0031】

【数7】

$$F_g + F_\alpha > (2\pi f)^2 m A$$

【0032】となる。したがって、数6および数7より、ガラス粒子の場合の運動条件は、

【0033】

【数8】

$$(2\pi f)^2 A > 980 \times (1 + 0.0001 / D^2)$$

【0034】となり、この運動条件から、加えるべき正弦波の振幅および周波数がわかる。なお、前述したように、矩形波または鋸歯状波を振動子(7)に加える場合は、正弦波を加える場合よりも、 $F$ が大きくなるので、より小さい振幅および周波数で粒子(5)を運動させることが可能であると考えられる。図2は、この発明の装置の別の一例を示した要部構成の概略図である。

【0035】たとえばこの図2に例示した装置は、成膜を連続法で行なう場合のものであり、断面U字状の樋型の粒子容器(8)が備えら、この粒子容器(8)の一方の端部に、粒子供給装置(9)から粒子(5)が供給されるようになっており、また、粒子容器(8)の他方の端部からは被膜形成された粒子(5)が粒子排出口(81)を介して粒子溜器(10)に排出されるようになっている。そして、この粒子容器(8)の下方には、粒子容器(8)を上下に振動させて粒子(5)に振動を加えるための振動子である振動板(11)が配置されている。この振動板(11)は、粒子(5)に振動を加えるだけでなく、粒子(5)を移動させるための進行波を粒子容器(8)に加える役割も果たす。つまり、振動板(11)によって、粒子供給装置(9)からの粒子(5)は、粒子容器(8)内を粒子排出口(81)へ移動しながら、跳ね上げや転動などの連続的動作を行なってその全表面に被膜が行なわれて、粒子排出口(81)から粒子溜器(10)に排出されていく。

【0036】このような連続法を用いた場合の被膜装置では、形成される粒子(5)の被膜厚は、粒子容器(8)内における粒子(5)の滞留時間で決まる。この滞留時間は、粒子容器(8)内に仕切り板(82)を配設させて、仕切り板(82)の高さ、数、および位置を

調整することにより、または、進行波の周期および強度を調整することにより、所望値に調節可能である。

【0037】振動が加えられた粒子(5)は樋型の粒子容器(8)の中央付近に集まる。さらに、進行波が加わるので、中央付近に集まった粒子(5)は一方方向に移動しようとするが、仕切り板(82)にぶつかり、仕切り板(2)間で滞留する。粒子流動層では、重く大きい粒子(5)ほど上に溜まる傾向がある。このため、被膜が形成されて重く大きく成長した粒子(5)ほど仕切り板(82)を乗り越え易く、粒子排出口(81)に移動していく。一方、被膜が形成されていない粒子(5)は仕切り板(82)を乗り越える確率が小さく、排出されない。

【0038】したがって、仕切り板(82)や進行波を調整することにより、仕切り板(82)を乗り越えられる粒子(5)の大きさ、つまり被膜の厚さを所望値とすることができる。一方、前述の図1に例示したような回分法を用いた場合の被膜装置では、振動が加えられた粒子(5)は粒子容器(6)の中央付近に集まるようになるので、攪拌粒子を混入させた場合には攪拌粒子との衝突や接触が起こりやすくなり、攪拌効果が増えて粒子(5)同士の凝集が効果的に防止される。

【0039】また、この発明では、摩擦帯電による粒子(5)と粒子容器(6)(8)との凝集を防ぎつつ粒子を連続的に運動させることが好ましく、たとえば粒子容器(6)(8)を金属製などとして導電性を持たせ、且つ接地させることにより、帯電が防止されて、粒子(5)と容器(6)(8)との静電的な付着を避けることができる。

【0040】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0041】

【実施例】(実施例1)図1の被膜装置を用いて、直径 $200\mu\text{m}$ および直径 $100\mu\text{m}$ のガラス粒子それぞれに、二酸化錫( $\text{SnO}_2$ )の被膜を形成した。いずれの場合も、膜材料(3)として4Nの高純度酸化錫( $\text{SnO}_2$ )を用い、それをタングステンのフィラメント(4)で加熱させて、1時間蒸着を行なった。また、ガラス粒子には、振動子(7)により前述した粒子(5)の跳ね上がり運動条件を満たした振動を加えた。

【0042】図4および図5は、各々、蒸着前・蒸着後の直径 $200\mu\text{m}$ および直径 $100\mu\text{m}$ のガラス粒子を例示した図面に代わる写真であり、どちらも同じ倍率の顕微鏡写真で、左側に蒸着前、右側に蒸着後の粒子が配置されている。いずれの直径のガラス粒子も、蒸着前には白色だったが、蒸着後には一様に黄色に変色して、均一な被膜を形成することができた。

【0043】(実施例2)図1の被膜装置を用い、同様にして振動子(7)による振動を加えながらチタン酸バ

リウム粒子に金を1時間蒸着させたところ、均一、且つ高純度の金被膜をチタン酸バリウム粒子表面に形成できた。図6は、この蒸着後のチタン酸バリウム粒子を例示した図面に代わるSEM写真である。この図6に例示した写真では、チタン酸バリウム粒子表面に形成された金被膜の一部分を意図的に剥がして被膜の様子を分かりやすくしてある。

【0044】（実施例3）図1の被膜装置を用い、直径 $5\mu\text{m}$ のシリカ粒子に攪拌粒子として直径 $200\mu\text{m}$ のガラス粒子を混合して、酸化錫をシリカ粒子に1時間蒸着した。図7は、蒸着後の粒子を例示した図面に代わる写真である。透明～白色であった攪拌粒子とシリカ粒子は被膜により一様に黄色となった。また、攪拌粒子の周囲にシリカの粒子が付着して分散しており、シリカ粒子だけの凝集体は認められなかった。つまり、攪拌粒子の投入によって、シリカ粒子同士の凝集が防がれ、均一な酸化錫被膜の形成を実現することができた。

【0045】この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0046】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明の新しい粒子の被膜方法および装置によって、粒子、特に $1\text{mm}$ ～サブミクロンの微小粒子に均一、且つ高純度な被膜を形成することができ、またその被膜形成も連続化して行なうことができ、粒子表面の改質や電導性等の機能の付与などによって粒子の付加価値を高めることが可能であり、さまざまな粒子を用いる産業界への多大な貢献を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の粒子の被膜装置の一例を示した要部

構成の概略図である。

【図2】この発明の粒子の被膜装置の別の一例を示した要部構成の概略図である。

【図3】粒子における付着力と粒子直径との関係の一例を示した図である。

【図4】実施例1における、蒸着前および蒸着後の直径 $200\mu\text{m}$ のガラス粒子を例示した図面に代わる写真である。

【図5】実施例1における、蒸着前および蒸着後の直径 $100\mu\text{m}$ のガラス粒子を例示した図面に代わる写真である。

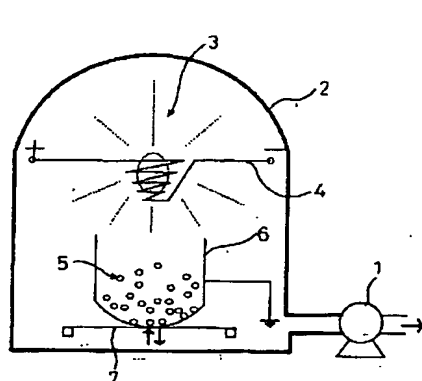
【図6】（a）（b）は、各々、実施例2における、蒸着後のチタン酸バリウム粒子を例示した図面に代わるSEM写真、およびその線画スケッチ図である。

【図7】（a）（b）は、各々、実施例3における、蒸着後の粒子を例示した図面に代わる写真、およびその線画スケッチ図である。

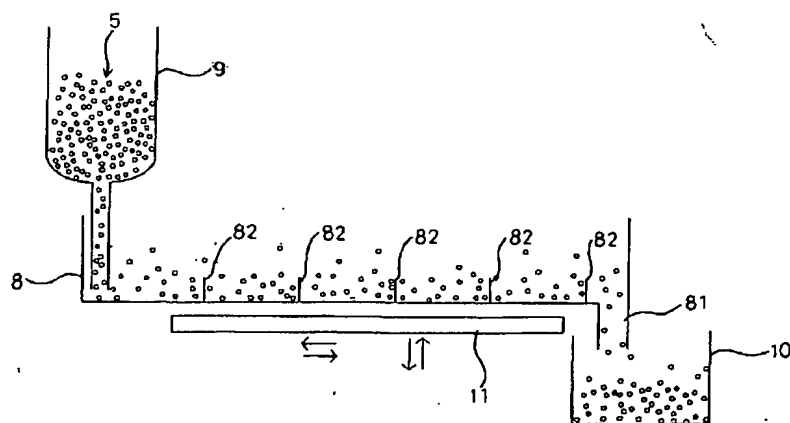
【符号の説明】

- 1 真空ポンプ
- 2 真空容器
- 3 膜材料
- 4 フィラメント
- 5 粒子
- 6 粒子容器
- 7 振動子
- 8 粒子容器
- 81 粒子排出口
- 82 仕切り板
- 9 粒子供給装置
- 10 粒子溜器
- 11 振動板

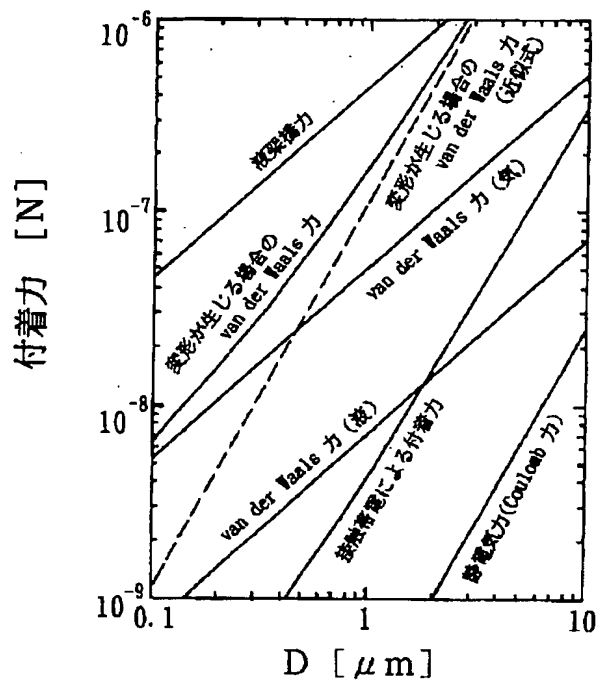
【図1】



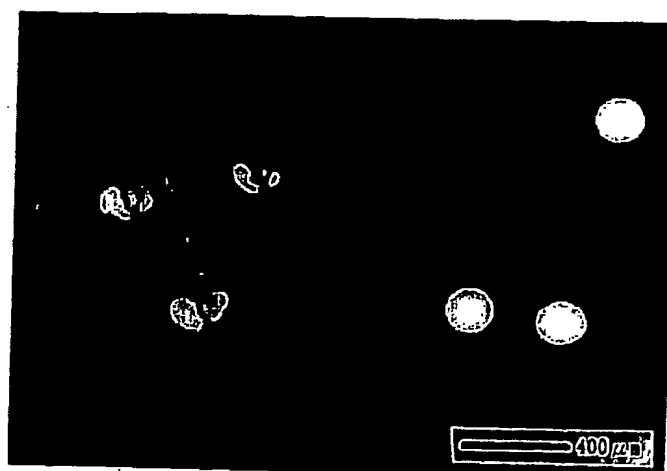
【図2】



【図3】



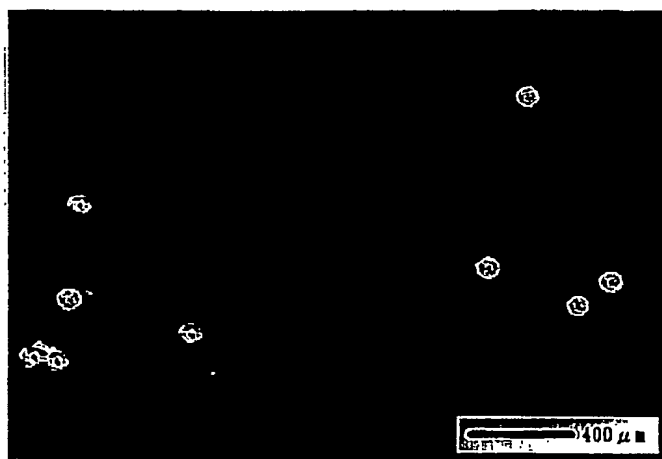
【図4】





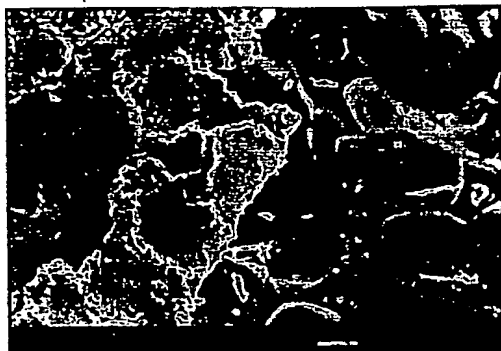
BEST AVAILABLE COPY

【图 5】



【図6】

(a)



(b)



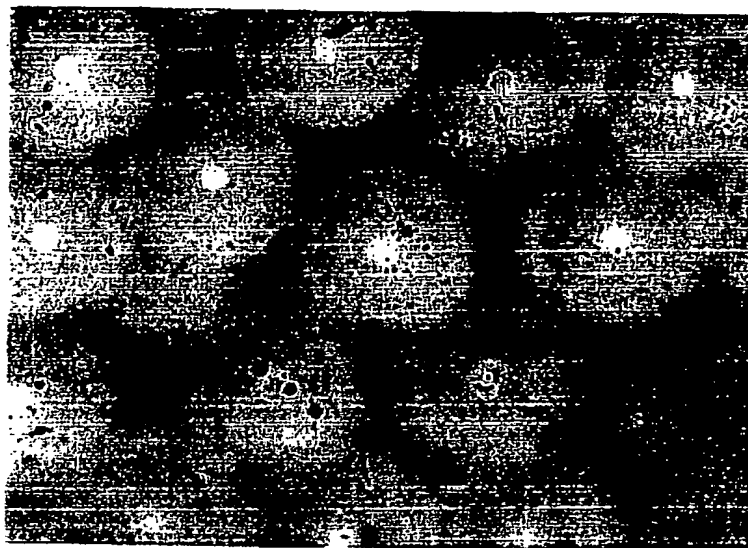
金被膜

チタン酸バリウム

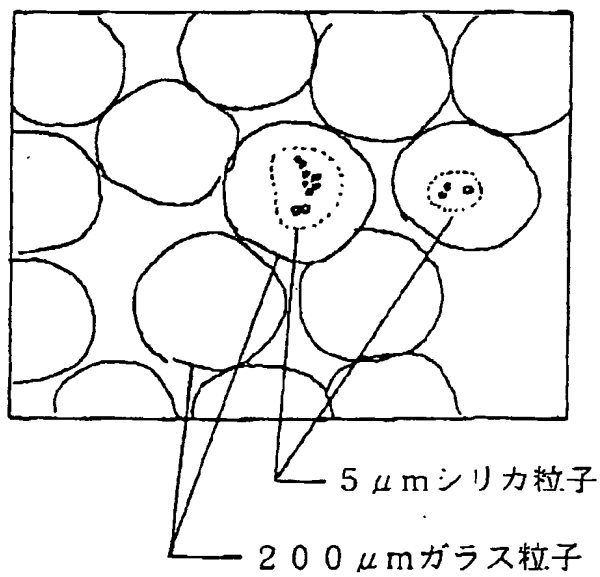
めくり上がった金被膜

【図7】

(a)



(b)



【手続補正】

【提出日】平成11年10月25日(1999. 10. 25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる方法であって、振動子として周波数の調整が可能なものを用い、この振動子に正弦波を加えて振動させるに際し、正弦波は、粒子の直径を $D$  [cm]、全振幅を $2A$  [cm]、周波数を $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、 $2A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$ を満たす、またはほぼ満たす正弦波であることをとする粒子の被膜方法。

【請求項2】 振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる方法であって、容器は導電性のものであって、かつ接地されたものとし、振動子として周波数の調整が可能なものを用い、この振動子に矩形波、鋸歯状波、または正弦波を加えて振動させ、摩擦帯電による粒子と粒子が入れられた容器との凝集を防ぎつつ粒子を連続的に運動させる粒子の被膜方法。

【請求項3】 正弦波が、粒子の直径 $D$  [cm]、全振幅 $2A$  [cm]、周波数を $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、 $2A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$ を満たす、またはほぼ満たす正弦波であることをとする請求項2の被膜方法。

【請求項4】 振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる方法であって、振動子として周波数の調整が可能なものを用い、この振動子に進行波を加えて振動とともに粒子の搬送を行う粒子の被膜方法。

【請求項5】 振動による運動力よりもファンデルワールス力による凝集力の方が大きな微小粒子へ被膜を形成する場合において、微小粒子を攪拌させる攪拌粒子を加えて微小粒子の凝集を防ぐ請求項1ないし4のいずれかの粒子の被膜方法。

【請求項6】 微小粒子が直径約 $5 \mu m$ 以下の粒子である請求項5の粒子の被膜方法。

【請求項7】 攪拌粒子が微小粒子より大きいものである請求項5または6の粒子の被膜方法。

【請求項8】 真空蒸着のための分子線源とともに、粒子を收容する容器、そしてこの容器に振動を加える振動子とを備え、振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる装置であって、振動子は周波数の調整が可能なものであり、振動子には正弦波が加えられ、正弦波は、粒子の直径を $D$  [cm]、全振幅を $2A$  [cm]、周波数を $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、 $2A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$ を満たす、またはほぼ満たす正弦波とされている粒子の被膜装置。

【請求項9】 真空蒸着のための分子線源とともに、粒子を收容する容器、そしてこの容器に振動を加える振動子とを備え、振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる装置であって、容器は導電性のものであって、かつ接地されており、振動子は、周波数の調整が可能なものであり、振動子には矩形波、鋸歯状波、または正弦波が加えられ、摩擦帯電による粒子と粒子が入れられた容器との凝集を防ぎつつ粒子を連続的に運動させる粒子の被膜装置。

【請求項10】 正弦波は、粒子の直径 $D$  [cm]、全振幅を $2A$  [cm]、周波数を $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、 $2A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$ を満たす、またはほぼ満たす正弦波である請求項9の被膜装置。

【請求項11】 真空蒸着のための分子線源とともに、粒子を收容する容器、そしてこの容器に振動を加える振動子とを備え、振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる装置であって、振動子は周波数の調整が可能なものであり、振動子には進行波が加えられ、振動とともに粒子の搬送が行われる粒子の被膜装置。

【請求項12】 振動による運動力よりもファンデルワールス力による凝集力の方が大きな微小粒子へ被膜を形成する場合において、微小粒子群を攪拌させる攪拌粒子が容器内に加えられている請求項8ないし11のいずれかの粒子の被膜装置。

【請求項13】 微小粒子が直径約 $5 \mu m$ 以下の粒子である請求項12の粒子の被膜装置。

【請求項14】 攪拌粒子が微小粒子よりも大きいものである請求項8ないし13の粒子の被膜装置。

【手続補正2】

【補正対象 類名】明細

【補正対象項目名】0006

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる方法であって、振動子として周波数の調整が可能なものを用い、この振動子に正弦波を加えて振動させるに際し、正弦波が、粒子の直径を  $D$  [cm]、全振幅を  $2A$  [cm]、周波数を  $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、全振幅  $2A$  と周波数  $f$  とが  $(2\pi f)^2 A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$  を満たす、またはほぼ満たす正弦波であることとする粒子の被膜方法（請求項1）を提供し、また、振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる方法であって、容器は導電性のものであって、かつ接地されたものとし、振動子として周波数の調整が可能なものを用い、この振動子に矩形波、鋸歯状波、または正弦波を加えて振動させ、摩擦帯電による粒子と粒子が入れられた容器との凝集を防ぎつつ粒子を連続的に運動させる粒子の被膜方法（請求項2）と、正弦波が、粒子の直径  $D$  [cm]、全振幅  $2A$  [cm]、周波数を  $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、全振幅  $2A$  と周波数  $f$  とが  $(2\pi f)^2 A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$  を満たす、またはほぼ満たす正弦波であることとする被膜方法（請求項3）を提供する。そしてこの出願の発明は、振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる方法であって、振動子として周波数の調整が可能なものを用い、この振動子に進行波を加えて振動とともに粒子の搬送を行う粒子の被膜方法（請求項4）を提供する。さらに、この出願の発明は、振動による運動力よりもファンデルワールス力による凝集力の方が大きな微小粒子へ被膜を形成する場合において、微小粒子を攪拌させる攪拌粒子を加えて微小粒子の凝集を防ぐ上記いずれかの粒子の被膜方法（請求項5）と、微小粒子が直径約  $5\mu\text{m}$  以下の粒子である粒子の被膜方法（請求項6）、攪拌粒子が微小粒子より大きいものである粒子の被膜方法（請求項7）も提供する。

## 【手続補正3】

## 【補正対象 類名】明細書

## 【補正対象項目名】0007

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0007】また、この出願の発明は、以下のとおりの粒子被膜の形成のための装置も提供する。すなわち、真空蒸着のための分子線源とともに、粒子を収容する容器、そしてこの容器に振動を加える振動子とを備え、振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる装置であって、振動子は周波数の調整が可能なものであり、振動子には正弦波が加えられ、正弦波は、粒子の直径を  $D$  [cm]、全振幅を  $2A$  [cm]、周波数を  $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、全振幅  $2A$  と周波数  $f$  とが  $(2\pi f)^2 A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$  を満たす、またはほぼ満たす正弦波とされている粒子の被膜装置（請求項8）とともに、真空蒸着のための分子線源とともに、粒子を収容する容器、そしてこの容器に振動を加える振動子とを備え、振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる装置であって、容器は導電性のものであって、かつ接地されており、振動子は、周波数の調整が可能なものであり、振動子には矩形波、鋸歯状波、または正弦波が加えられ、摩擦帯電による粒子と粒子が入れられた容器との凝集を防ぎつつ粒子を連続的に運動させる粒子の被膜装置（請求項9）、正弦波は、粒子の直径を  $D$  [cm]、全振幅を  $2A$  [cm]、周波数を  $f$  [sec<sup>-1</sup>]とした場合に、全振幅  $2A$  と周波数  $f$  とが  $(2\pi f)^2 A > 980 \times (1 + 0.0001/D^2)$  を満たす、またはほぼ満たす正弦波である被膜装置（請求項10）を提供する。そして、真空蒸着のための分子線源とともに、粒子を収容する容器、そしてこの容器に振動を加える振動子とを備え、振動子による振動を容器に加えることにより容器内の粒子を連続的に運動させて、粒子全表面を均等に分子線源の方向に向かせながら、真空蒸着により粒子の表面に被膜を形成させる装置であって、振動子は周波数の調整が可能なものであり、振動子には進行波が加えられ、振動とともに粒子の搬送が行われる粒子の被膜装置（請求項11）も提供する。さらに、振動による運動力よりもファンデルワールス力による凝集力の方が大きな微小粒子へ被膜を形成する場合において、微小粒子群を攪拌させる攪拌粒子が容器内に加えられている上記いずれかの粒子の被膜装置（請求項12）と、微小粒子が直径約  $5\mu\text{m}$  以下の粒子である被膜装置（請求項13）、攪拌粒子が微小粒子より大きいものである被膜装置（請求項14）を提供する。

フロントページの続き

(72)発明者 新谷 紀雄

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学  
技術庁金属材料技術研究所内

Fターム(参考) 4K018 BB04 BB05 BC28

4K029 AA04 AA08 AA09 AA22 BA04  
BA47 BC03 CA01 DA01 DB05  
DB18